

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-162794
(43)Date of publication of application : 18.06.1999

(51)Int.CI. H01G 9/058

(21)Application number : 09-345932 (71)Applicant : JSR CORP
(22)Date of filing : 01.12.1997 (72)Inventor : NORITAKE YOSHIKA
ITO NOBUYUKI

(54) BINDER FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a binder for an electric double layer capacitor electrode in which high capacity of the electric double layer capacity, that is, improvement of discharging currents characteristics can be achieved by manufacturing an activated carbon electrode in which an activated carbon surface is hardly coated, and activated carbon is strongly connected with a collector.

SOLUTION: A binder for an electric double layer capacitor is constituted of a copolymer latex including (a) aromatic vinyl unit, (b) conjugate diene unit, (c) meta-acrylic acid ester unit, and ethylene unsaturated carboxylic acid unit, and the latex particle diameter is 120–600 nm, and glass transition temperature is –15–150° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3661382

[Date of registration] 01.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平11-162794

(43)公開日 平成11年(1999)6月18日

(51)Int.Cl.⁸
H 0 1 G 9/058

識別記号

F I
H 0 1 G 9/00 3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平9-345932

(22)出願日 平成9年(1997)12月1日

(71)出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72)発明者 則武 芳佳
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(72)発明者 伊藤 信宰
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(54)【発明の名称】 電気二重層コンデンサ電極用バインダー

(57)【要約】

【課題】 活性炭表面を被覆することが少なく、活性炭が集電体へ強く結着した活性炭電極を作製でき、且つこれにより電気二重層コンデンサの高容量化、すなわち放電電流特性の向上を達成する、電気二重層コンデンサ電極用バインダーを提供する。

【解決手段】 (a) 芳香族ビニル単位、(b) 共役ジエン単位、(c) (メタ) アクリル酸エステル単位および(d) エチレン性不飽和カルボン酸単位を含有する共重合体ラテックスからなり、且つラテックス粒子径が120~600nm、ガラス転移点が-15~150°Cであることを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用バインダーを提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 芳香族ビニル単位、(b) 共役ジエン単位、(c) (メタ) アクリル酸エステル単位および(d) エチレン性不飽和カルボン酸単位を含有する共重合体ラテックスからなり、且つラテックス粒子径が120~600nm、ガラス転移点が-15~150°Cであることを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用バインダー。

【請求項2】 コアがガラス転移点が-50~50°Cの(共)重合体からなり、且つシェルがガラス転移点が0~100°Cの(共)重合体からなるコアシェル構造の粒子であることを特徴とする、請求項1記載の電気二重層コンデンサ電極用バインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気二重層コンデンサ電極用バインダーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電気二重層コンデンサはパソコンや携帯機器のバックアップ電源として需要が拡大している。さらに近年は、単なるメモリーバックアップ用だけでなく、小型モーターを駆動させるなど補助電源としてパワーアップが要求されている。電気二重層コンデンサをパワーアップさせるには、いかに内部抵抗を低く抑え、高密度電極を開発するかが課題である。電気二重層コンデンサの電極としては、主として活性炭が用いられるが、集電体に活性炭を維持させるために、活性炭とバインダーとを混合して用いられるのが普通である。従来の電気二重層コンデンサ電極用バインダーには、ポリ四フッ化エチレン系重合体、フェノール樹脂、アクリル樹脂、セルロース、ポリビニルアルコール、水ガラスなどが用いられていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ポリ四フッ化エチレン系重合体、フェノール樹脂、セルロース、水ガラスなどをバインダーとして用いた場合は、得られる電極の柔軟性が劣るために集電体との接着性が十分ではなく、アクリル樹脂やポリビニルアルコールを用いた場合は、樹脂が活性炭表面を覆ってしまったり、樹脂自身が電解液に溶解し易いため活性炭と集電体を維持することができないという問題がある。以上の点から、得られる電極の抵抗が高くなり、従って、得られる電気二重層コンデンサの電気二重層容量が低くなる。本発明の目的は、活性炭表面を被覆することが少なく、活性炭が集電体へ強く結合した活性炭電極を作製でき、且つこれにより電気二重層コンデンサの高容量化、すなわち放電電流特性の向上を達成する、電気二重層コンデンサ電極用バインダーを提供することにある。

【0004】

【発明を解決するための手段】 本発明は、上記の課題を

解決するために、(a) 芳香族ビニル単位、(b) 共役ジエン単位、(c) (メタ) アクリル酸エステル単位および(d) エチレン性不飽和カルボン酸単位を含有する共重合体ラテックス(以下、「特定共重合体」ともいう)であることを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用バインダーを提供するものである。上記電気二重層用バインダーは、ラテックス粒子径が120~600nm、ガラス転移点が-15~150°Cを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用バインダーである。

10 【0005】

【発明の実施の形態】 以下に本発明を詳細に説明する。なお、本発明において「単位」というのは、単量体がラジカル重合した後の各単量体由来の構造を示すものである。

<特定共重合体> 本発明に用いられる特定共重合体は、(a) 芳香族ビニル単位、(b) 共役ジエン単位および(c) (メタ) アクリル酸エステル単位および(d) エチレン性不飽和カルボン酸単位からなる共重合体である。上記(a) 芳香族ビニル単位としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物がラジカル重合した後の構造が挙げられるが、特に好ましく用いられるのはスチレンである。かかる(a) 芳香族ビニル単位の割合は、通常、特定共重合体全体の20~90重量%、好ましくは30~80重量%、更に好ましくは40~75重量%である。

20 20重量%未満では、共重合体がべとつき、強度がなくなる場合があり、90重量%を超えると、共重合体が硬くなり過ぎ、バインダーとしての接着強度、柔軟性が劣るという場合がある。上記(b) 共役ジエン単位は、得られる特定共重合体に適度な柔軟性と伸びを付与するために必須の成分である。具体的には、例えば1,3-ブタジエン、イソブレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、クロロブレンなどの共役ジエン化合物がラジカル重合した後の構造が挙げられ、特に好ましく用いられるのは1,3-ブタジエンである。かかる(b) 共役ジエン単位の割合は、好ましくは特定共重合体全体の40重量%未満、さらに好ましくは38重量%以下である。40重量%以上では、特定共重合体が過度に活性炭を覆い、

30 電気二重層コンデンサ特性を悪化させる場合がある。上記(c) (メタ) アクリル酸エステル単位としては、例えば(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸n-プロピル、(メタ) アクリル酸i-プロピル、(メタ) アクリル酸n-ブチル、(メタ) アクリル酸i-ブチル、(メタ) アクリル酸n-アミル、(メタ) アクリル酸i-アミル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸2-ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸i-ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシ

40 電気二重層コンデンサ特性を悪化させる場合がある。上記(c) (メタ) アクリル酸エステル単位としては、例えば(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸n-プロピル、(メタ) アクリル酸i-プロピル、(メタ) アクリル酸n-ブチル、(メタ) アクリル酸i-ブチル、(メタ) アクリル酸n-アミル、(メタ) アクリル酸i-アミル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸2-ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸i-ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシ

50 電気二重層コンデンサ特性を悪化させる場合がある。上記(c) (メタ) アクリル酸エステル単位としては、

チル、(メタ)アクリル酸エチレンジコールジなどの(メタ)アクリル酸エステルがラジカル重合した後の構造が挙げられ、好ましく用いられるのは(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、特に好ましく用いられるのは(メタ)アクリル酸メチルである。かかる(c)(メタ)アクリル酸エステル単位の割合は、特定共重合体全体の10~40重量%、好ましくは12~35重量%である。10重量%未満では、得られるバインダーを用いて電気二重層コンデンサ電極用組成物を調整して集電材に塗布した際、塗膜の弾性や強度が劣り、好ましくない。また、40重量%を超えると特定共重合体の重合系の安定性が劣り、またバインダーとしての密着性なども低下して好ましくない。

【0006】また、上記(d)エチレン性不飽和カルボン酸単位としては、アクリル酸、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などがラジカル重合した後の構造が挙げられる。かかる(d)エチレン性不飽和カルボン酸単位の割合は、好ましくは、特定共重合体の0.1~10重量%である。0.1重量%未満では、共重合体のバインダー性能、耐薬品性が劣る場合があり、一方10重量%を超えると、耐水性、貯蔵安定性が劣るものとなる場合がある。さらに、本発明において用いられる特定共重合体には、(e)上記(a)~(d)と共に重合可能な他の官能基含有化合物単位が含有されていても良い。上記(d)官能基含有化合物単位としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルキルアミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；エチレン性不飽和ジカルボン酸の、酸無水物、モノアルキルアステル、モノアミド類；アミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアミノアルキルエステル；アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリルなどのシアノ化ビニル系化合物；グリシジル(メタ)アクリレートなどの不飽和脂肪族グリシジルエステルなどがラジカル重合した後の構造が挙げられ、好ましく用いられるのはエチレン性不飽和カルボン酸アミノアルキルアミドである。かかる(e)官能基含有化合物単位の割合は、好ましくは、特定重合体全体の0.1~10重量%である。これら(a)~(e)の共重合単位を構成する単量体は、いずれも1種単独で、または2種以上を併用して用いることが出来る。本発明において使用される特定共重合体のガラス転移点(T_g)は、通常-15°C~150°Cであり、好ましくは-5°C~100°C、さらに好ましくは5°C~60°Cである。 T_g が-15°C未満では、共重合体が過度に活性炭を覆

い、インピーダンスが高くなりやすい。また、 T_g が150°Cを超えると、特定共重合体により得られるバインダーは柔軟性、粘着性が乏しくなり、電極の集電材への接着性、あるいは電極の成形性が劣る場合がある。

【0007】本発明において、特定共重合体がコアシェル構造の粒子である場合には、(a-1)芳香族ビニル単位5~75重量%、(b-1)共役ジエン単位15~65重量%、(c-1)(メタ)アクリル酸エステル単位11~40重量%、(d-1)エチレン性不飽和カルボン酸単位0~2重量%および(e-1)上記(a-1)~(d-1)のモノマーと共に重合可能な他の官能基含有化合物単位0~2重量%(ただし、(a-1)+(b-1)+(c-1)+(d-1)+(e-1)=100重量%)からなる共重合体X5~90重量部ならびに(a-2)芳香族ビニル単位25~90重量%、(b-2)共役ジエン単位35重量%以下、(c-2)(メタ)アクリル酸エステル単位11~40重量%、(d-2)エチレン性不飽和カルボン酸単位0.5~30重量%および(e-2)上記(a-2)~(d-2)のモノマーと共に重合可能な他の官能基含有化合物単位0~30重量%(ただし、(a-2)+(b-2)+(c-2)+(d-2)+(e-2)=100重量%)からなる共重合体Y10~95重量部(ただし、X+Y=100重量部)からなることが特に好ましい。ただし、上記構造の特定共重合体を用いる場合、各単量体単位の共重合体全体における割合とは、共重合体Xと共に重合体Yとを合わせた粒子全体における割合を示す。

【0008】上記共重合体X部分における(a-1)芳香族ビニル単位としては、上記(a)芳香族ビニル単位と同様のものが挙げられる。かかる(a-1)芳香族ビニル単位の共重合体Xにおける割合は、5~75重量%、好ましくは25~45重量%である。5重量%未満では得られるバインダーの強度が不十分になる場合があり、75重量%を超えると共重合体が硬くなり過ぎ、活性炭、集電体などへの接着強度や、得られるバインダーの柔軟性が劣る場合がある。上記(b-1)共役ジエン単量体単位としては、上記(b)共役ジエン単位と同様のものが挙げられる。かかる(b-1)共役ジエン単位の共重合体Xにおける割合は、15~65重量%、好ましくは25~45重量%である。15重量%未満では共重合体が硬くなり過ぎ、活性炭、集電体などへの接着強度や、得られるバインダーの柔軟性が劣る場合があり、65重量%を超えると T_g が低くなり過ぎ、電極用組成物を調製して集電材に塗布した際、塗膜がタックのあるべとついたものになる。上記(c-1)(メタ)アクリル酸エステル単位としては、上記(c)(メタ)アクリル酸エステル単位と同様のものが挙げられる。かかる(c-1)(メタ)アクリル酸エステル単位の共重合体Xにおける割合は、10~40重量%、好ましくは20~35重量%である。10重量%未満では、得られるバ

インダーを用いて電気二重層コンデンサ電極用組成物を調製して集電材に塗布した際、塗膜の弾性や強度が劣り、好ましくない。また、40重量%を超えると特定共重合体の重合系の安定性が劣り、またバインダーとしての密着性なども低下して、好ましくない。上記(d-1)エチレン性不飽和カルボン酸単位としては、上記(d)不飽和カルボン酸単位と同様のものが挙げられ、共重合体Xにおける割合は0~2重量%、好ましくは0~1重量%の割合で用いられる。2重量%を超えると、得られるバインダーの貯蔵安定性、耐水性、耐アルカリ性が悪化する場合がある。上記(e-1)官能基含有化合物単位としては、上記(e)官能基含有化合物単位と同様のものが挙げられ、共重合体Xにおける割合は0~2重量%、好ましくは0~1重量%の割合で用いられる。2重量%を超えると、得られるバインダーの貯蔵安定性、耐水性、耐アルカリ性が悪化する場合がある。

【0009】上記共重合体Y部分における(a-2)芳香族ビニル単位としては、上記(a)芳香族ビニル単位と同様のものが挙げられる。かかる(a-2)芳香族ビニル単量体単位の共重合体Yにおける割合は、25~90重量%、好ましくは35~75重量%である。25重量%未満では、共重合体がべとつき強度がなくなる場合があり、90重量%を超えると、共重合体が硬くなり過ぎ、バインダーとしての接着強度や柔軟性が劣るという場合がある。上記(b-2)共役ジエン単位としては、上記(b)共役ジエン単位と同様のものが挙げられる。かかる(b-2)共役ジエン単位の共重合体Yにおける割合は、35重量%以下、好ましくは30重量%以下である。35重量%を超えると、共重合体が過度に活性炭を覆い、内部抵抗が上がり、電気二重層コンデンサ特性が劣る場合がある。上記(c-2)(メタ)アクリル酸エステル単位としては、上記(c)(メタ)アクリル酸エステル単位と同様のものが挙げられる。かかる(c-2)(メタ)アクリル酸エステル単位の共重合体Yにおける割合は、11~40重量%、好ましくは20~35重量%である。11重量%未満では、得られるバインダーを用いて電気二重層コンデンサ電極用組成物を調製して集電材に塗布した際、塗膜の弾性や強度が劣り、好ましくない。また、40重量%を超えると特定共重合体の重合系の安定性が劣り、またバインダーとしての密着性なども低下して、好ましくない。上記(d-2)エチレン性不飽和カルボン酸単位としては、上記(d)不飽和カルボン酸単位と同様のものが挙げられ、共重合体Yにおける割合は0.5~30重量%、好ましくは2~10重量%の割合で用いられる。0.5重量%未満であると、得られるバインダーの安定性が悪くなつて凝固物が生成しやすく、また、バインダーの機械的、化学的安定性に劣る。一方、30重量%を超えると、得られるバインダーの粘度が高くなりすぎ、貯蔵安定性、耐水性および耐アルカリ性に劣る。上記(e-2)官能基含有化合

物単位としては、上記(e)官能基含有化合物単位と同様なものが挙げられ、共重合体Yにおける割合は、0~30重量%、好ましくは2~10重量%である。30重量%を超えると、得られるバインダーの粘度が高くなりすぎ、貯蔵安定性、耐水性および耐アルカリ性に劣る。

【0010】また、特定共重合体(共重合体X+共重合体Y)における共重合体Xの割合は、5~90重量%、好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%である。共重合体Xの割合が5重量%未満で

10あると、得られるバインダーの活性炭、集電体などへの接着強度が不足する場合があり、90重量%を超えると得られるバインダーの強度が劣るものとなる場合がある。本発明において、特定共重合体は、共重合体Xがコア、共重合体Yがシェルであるコアシェル構造であることが好ましい。

【0011】本発明の電気二重層コンデンサ電極用バインダーは、特定共重合体の水系分散体からなる。この水系分散体中に分散する特定共重合体粒子の平均粒子径は、120~600nmが好ましく、さらに好ましくは20140~400nmである。特定共重合体粒子の平均粒子径が120nm未満であると、特定共重合体が過度に活性炭を多い、内部抵抗が高くなる。一方、600nmを超えると、特定共重合体の安定性が劣り、特定共重合体により得られるバインダーの粘着性が乏しくなり、活性炭の集電材への接着性が劣る。また、特定共重合体の水分散体の固形分濃度は、通常20~65重量%、好ましくは35~60重量%である。

【0012】本発明において特定共重合体は、上記構造単位を有する単量体を乳化重合することにより製造することができる。特に、コアがガラス転移点が-50~50℃である共重合体からなり、かつシェルがガラス転移点が0~100℃の共重合体からなるコアシェル構造の特定共重合体は、ガラス転移点が-50~50℃である共重合体からなるシード粒子の存在下、その共重合体のガラス転移点が0~100℃となる単量体をシード重合する方法が好ましく、具体的には、上記共重合体Xからなるシード粒子の存在下、上記共重合体Yを与える単量体混合物を重合する方法が好ましい。ここで、シード粒子の製造およびシード重合には共に通常の乳化重合が用いられる。上記乳化重合に際しては、公知の方法を採用することができ、水性媒体中で乳化剤、重合開始剤、分子量調節剤などを用いて製造することができる。ここで、乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが単独で、あるいは2種以上を併用して使用できる。アニオン性界面活性剤としては、例えは高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、ポリエチレングリコールアルキルエーテルの硫酸エステルなどが挙げられる。また、ノニオン界面活性剤としては、通常のポリエチレングリコールのアルキルエステル型、

4050

アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型などが用いられる。両性界面活性剤としては、アニオン部分としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、磷酸エステル塩を、カチオン部分としてはアミン塩、第4級アンモニウム塩を持つものが挙げられ、具体的には、ラウリルベタイン、ステアリルベタインなどのベタイン類；ラウリル- β -アラニン、ステアリル- β -アラニン、ラウリルジ（アミノエチル）グリシン、オクチルジ（アミノエチル）グリシンなどのアミノ酸タイプのものなどが用いられる。特定共重合体の重合における乳化剤の使用量は、全単量体100重量部に対して好ましくは0.5～5重量部である。

【0013】上記重合開始剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性重合開始剤；過酸化ベンゾイル、ラウリルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチルニトリルなどの油溶性重合開始剤；還元剤との組み合わせによるレドックス系重合開始剤などが、それぞれ単独あるいは組み合わせて使用できる。重合開始剤の使用量は、全単量体100重量部に対して好ましくは0.5～3重量部である。さらに、特定共重合体の重合においては、分子量調節剤、キレート化剤、無機電解質なども公知のものが使用できる。上記分子量調節剤としては、クロロホルム、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸などのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイドなどのキサントゲン類；ターピノーレン、 α -メチルスチレンダイマーなど通常の乳化重合で使用可能なものを全て使用できる。分子量調節剤の使用量は、全単量体100重量部に対して通常5重量部以下である。

【0014】コアシェル構造を有する特定共重合体の重合方法としては、①あらかじめ共重合体Xを別の重合容器で重合し、この共重合体Xをシード粒子として所定量を重合容器に添加した後、共重合体Yを与える単量体を重合する方法、あるいは②共重合体Xを重合し、同一重合容器内で共重合体Yを与える単量体の重合を行う方法などが挙げられる。なお、いずれの方法においても、共重合体Xの重合転化率は50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。共重合体Yを与える単量体混合物を仕込む方法としては、①単量体混合物を全量一括で仕込み重合する方法、②単量体混合物の一部を重合した後、その残りを連続的にあるいは断続的に添加する方法、あるいは③単量体混合物を重合の始めから連続的に添加する方法などをとることができる。また、これらの仕込み方法を組み合わせることもできる。重合温度は、通常共重合体Xを重合する場合5～80°C、好ましくは5～50°C、共重合体部分Yを重合する場合は20～80°C、好ましくは20～60°Cである。重合時間は、通

常10～30時間である。

【0015】<電気二重層コンデンサ電極用組成物>電気二重層コンデンサ電極は、電極になる活性炭と電気二重層電極用バインダーとを含有する電極用組成物を用いて電極布を作り、得られた電極布上に溶解した集電材を塗布した後、乾燥して製造しても良いし、上記電極用組成物を集電材に塗布し、乾燥して製造することもできる。上記活性炭としては、粉末活性炭、造粒活性炭などがあり、これを纖維状や固形状に加工したものや活性炭

10 粉末状のものを使用しても良い。好ましくは、フェノール樹脂を炭化し賦活した纖維状活性炭を纖維布に加工したものを使用する。上記活性炭の他に、導電性を付与する目的で、カーボンブラック、ケッテンブラック、カーボン纖維、メソフェーズカーボン、微粉末状カーボンなどのカーボン類；ポリアセチレン、ポリ- p -フェニレンなどの導電性高分子などを配合しても良い。

【0016】上記電極用組成物において、本発明のバインダーは、活性炭100重量部に対して固形分で0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部配合され

20 20 本発明のバインダーの配合量が0.1重量部未満では、活性炭の成形性や集電体などに対する良好な接着力が得られず、20重量部を超えると過電圧が著しく上昇し、電気二重層コンデンサ特性に悪影響をおよぼす。本発明のバインダーを用いる電極用組成物には、必要に応じて、水溶性増粘剤が特定共重合体100重量部に対して1～200重量部添加されていてもよい。上記水溶性増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸

30 （塩）、酸化スター、リン酸化スター、カゼインなどが挙げられる。その他の成分として、ヘキサメタリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダなどの分散剤；ラテックスの安定化剤としてのノニオン性、アニオン性界面活性剤などの添加剤を加えてもよい。

【0017】以上のようにして得られる電気二重層コンデンサ電極用組成物の塗布方法としては、リバースロール法、コンマバー法、グラビヤ法、エアーナイフ法など任意のコーナーヘッドを用いることができ、乾燥方法としては放置乾燥、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機などが使用できる。乾燥温度は、通常150°C前後で行い、必要に応じてプレスや真空乾燥をしても良い。なお、電気二重層コンデンサ電極に用いられる集電材としては、例えば白金、アルミなどが挙げられる。集電材は金属箔の状態で使用しても良いし、プラズマ溶射等で上記電極用組成物からなる電極布に金属を吹き付け電極層を形成しても良い。

【0018】<電気二重層コンデンサ>上記のようにして得られた電気二重層コンデンサ電極を用いて電気二重層コンデンサを組み立てる場合、電解液としては、例え

ばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物などを用いることができるが、中でもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、モノグライム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1, 2-ジクロロエタン、 γ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒などを挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。さらに、要すればセパレーター、端子、絶縁板などの部品を用いて電気二重層コンデンサが構成される。また、電気二重層コンデンサの構造としては、特に限定されるものではないが、正極、負極、さらに要すればセパレーターから構成されたコイン型、または正極、負極、セパレーターをロール状に巻いた捲回型の形態が一例として挙げられる。本発明の電気二重層コンデンサ電極用バインダーを用いて製造した電気二重層コンデンサは、具体的にAV機器、OA機器、通信機器などのバックアップ電源に好適に使用することができる。

【0019】

【実施例】以下に実施例にて本発明をさらに詳しく説明する。但し、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例および比較例における各々の評価方法を以下に示す。

(1) 電気二重層コンデンサ電極用バインダーの評価

平均粒子径の測定

大塚電子(株)製レーザー粒径解析システムLPA-3000s/3100を用いて粒子径を測定した。

ガラス転移点(Tg)の測定

0.5Nアンモニア水でpH8に調整した水系分散体を、カラス板に塗布し、120°Cで1時間乾燥して、重合体フィルムを得た。これを用い、セイコー電子工業(株)製示差走査熱量計を用いて測定した。

(2) 電気二重層コンデンサ電極の評価

繊維状活性炭(全比表面積=1700m²/g)100重量部に電気二重層コンデンサ電極用バインダー1重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液を固形分で1重量部を加え、よく混合して電気二重層コンデンサ電極用組成物を製造し、油圧プレスで厚さ1mmになるようにプレスし、150°Cで2時間、真空乾燥を行って電極膜を作製した。得られた電極膜を用い、以下

の評価を行った。

電極の強度

テスター産業(株)製のクレメンス型「引っ張り硬度計」で電極膜の膜強度を測定した。測定方法は、JIS K5400 8.4.1に準じて行った。

内部抵抗の測定法

4端子法で得られた電極膜の抵抗を測定した。

(3) 電気二重層コンデンサの評価

上記(2)で得られた電極用組成物を、厚さ18μmの10白金箔上にバーコーターにて塗工し(塗工面積; 5cm²×15cm)、150°Cで2時間、真空乾燥を行った。得られた電極板を直径20mmの円盤状に打ち抜き、得られた電極2枚の間にヘキストセラニーズ社製のポリエチレン製セパレータを挟み込んだものに、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレイトをプロピレンカーボネートに溶解した電解液を浸透させた。これに上部タ、下ケースを重ね合わせパッキンと共に密封してコイン型電気二重層コンデンサを作製した。このコイン型電気二重層コンデンサに1F当たり1mA定電流で放電し静電容量を測定した。

【0020】実施例1~4

攪拌機を備えたオートクレーブに、イオン交換水70部および過硫酸カリウム0.3部をそれぞれ仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80°Cに昇温した。一方、別容器で表1に示す成分を混合し、15時間かけて前記オートクレーブに滴下した。滴下中は、80°Cで反応を行った。滴下終了後、さらに85°Cで5時間攪拌した後反応を終了させた。25°Cに冷却後、水酸化カリウムでpHを7に調整し、その後スチームを導入して残留单量体を除去し、次いで濃縮して特定共重合体の水分散体からなる本発明の電気二重層コンデンサ電極用バインダーを得た。評価結果を、表3に示す。

実施例5、6

(1) 共重合体Xの重合

攪拌機を備え、温度調節の可能なオートクレーブ中に水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、過硫酸カリウム1.0部、重亜硫酸ナトリウム0.5部および表1に示した分子量調節剤および共重合体X部分をあたえる单量体成分を一括して仕込み、45°Cで6時間反応させ、重合転化率が70%以上であることを確認した。

(2) 共重合体Yの重合

上記(1)の重合後に引き続き、表1に示した分子量調節剤および共重合体Yを与える单量体成分の混合物を60°Cで7時間にわたって連続的に添加して重合を継続させ、更に連続添加終了後6時間にわたって70°Cで反応させて、特定共重合体の水分散体からなる本発明の電気二重層コンデンサ電極用バインダーを得た。最終的な重合転化率は98~99%であった。得られた電気二重層コンデンサ電極用バインダーの各々を用い、評価を行つ

た。評価結果を表3および表4に示す。

比較例1～4

実施例1において、単量体成分の組成を表2のとおりとした以外は、実施例1と同様にして重合体の水分散体か*

* らなる電気二重層コンデンサ電極用バインダーを得た。
評価結果を表3に示す。

【0021】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5		6	
X/Y各成分比	—	—	—	—	X	Y	X	Y
ST					3.9	6.5	4.0	5.6
BD					3.6	1.0	2.9	1.3
MMA					3.0	1.8	1.8	2.0
BA					—	4	1.2	6
AA					—	1	—	2
IA					1	2	1	1
N-MAM					—	—	—	2
α -MSD					0.1	0.2	0.1	0.2
t-DM					0.2	0.1	0.1	0.1
Tg (°C)					0	59	-3	46
全体の成分比								
ST	4.7	4.8	6.2	7.1	4.9		4.8	
BD	3.9	3.6	2.1	1.4	2.3		2.1	
MMA	1.0	1.2	1.2	1.2	2.4		1.9	
BA	—	—	—	—	—		9	
AA	—	1	1	1	2		1	
IA	4	3	2	2	0.5		1	
N-MAM	—	—	2	—	1.5		1	
α -MSD	—	—	—	—	0.15		0.15	
t-DM	—	—	—	—	0.15		0.1	
平均粒径(nm)	150	200	150	240	160		150	
全体のTg(°C)	-10	-5	30	55	27		20	

【0022】

【表2】

比較例	1	2	3	4
共重合体成分				
ST	7.3	2.0	6.0	2.9
BD	2.5	6.8	2.5	5.9
MMA	—	9	1.5	1.0
IA	2	3	—	2
平均粒径(nm)	155	100	130	80
全体のTg(°C)	-5	30	23	-41

【0023】なお、表1、2における単量体の略号は、
次の化合物を示す。

ST=スチレン ((a) 成分)

BD=ブタジエン ((b) 成分)

MMA=メタクリル酸メチル ((c) 成分)

BA=アクリル酸ブチル ((c) 成分)

AA=アクリル酸 ((d) 成分)

IA=イタコン酸 ((d) 成分)

※ N-MAM=N-メチロールアクリラミド ((e) 成分)

40 α -MSD= α -メチルスチレンダイマー (分子量調節剤)

t-DM=t-ドデシルメルカプタン (分子量調節剤)

【0024】

【表3】

※

	電極強度(gf)	内部抵抗(m Ω/cm)	静電容量(F/g)
実施例 1	100	35	20
実施例 2	100	30	25
実施例 3	130	24	20
実施例 4	150	18	19
実施例 5	150	16	21
実施例 6	140	22	21
比較例 1	60	45	12
比較例 2	80	50	10
比較例 3	50	38	15
比較例 4	55	67	7

【0025】表1の実施例1～5は、本発明の範囲の共重合体、表2は本発明の範囲外の共重合体の組成およびTg、平均粒子径である。表3から明らかのように、本発明の共重合体を用いた場合、電気二重層コンデンサ電極の電極強度、内部抵抗、さらに電気二重層コンデンサの静電容量のバランスに優れている。これに対し、比較例1は、(メタ)アクリル酸エステル単位を含まない共重合体の例であり、電極強度、内部抵抗が劣り、電気二重層コンデンサの静電容量が低い。比較例2は、共役ジエン単量体単位が本発明の範囲外の共重合体の例であり、内部抵抗が高く、電気二重層コンデンサの静電容量*

*が低い。比較例3は、官能基含有化合物単位を含まない共重合体の例であり、バインダー性能に劣り、電極強度が劣り、電気二重層コンデンサの静電容量が低い。比較例4は、共役ジエン単量体単位およびTgが本発明の範囲外の共重合体の例であり、電極強度、内部抵抗が劣り、電気二重層コンデンサの静電容量が低い。

【0026】

【発明の効果】本発明の電気二重層コンデンサ電極用バインダーは、活性炭が集電体へ強く結着した電極を作製でき、且つ電気二重層コンデンサの高容量化と良好な大放電電流特性を達成できる。